

PCT/JP 2004/002130

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

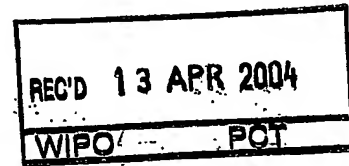
24. 2. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 1 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 3 5 2 4 5  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 3 5 2 4 5]



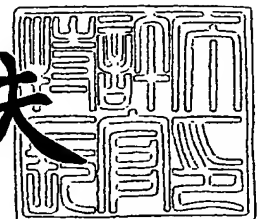
出 願 人  
Applicant(s): 宇部日東化成株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 5 0 6 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP-1886

【提出日】 平成15年 5月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン粒子の製造方法およびシリカ粒子の製造方法

【国際特許分類】 C08G 77/06

【請求項の数】 6

【発明者】

    【住所又は居所】 岐阜県岐阜市藪田西 2 丁目 1 番 1 号 宇部日東化成株式会社内

    【氏名】 川島 淳二

【特許出願人】

    【識別番号】 000120010

    【氏名又は名称】 宇部日東化成株式会社

    【代表者】 山本 森一郎

【代理人】

    【識別番号】 100080850

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中村 静男

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 006976

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9717249

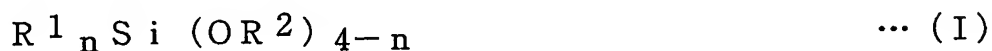
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン粒子の製造方法およびシリカ粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)



(式中、 $R^1$  は非加水分解性基であって、炭素数 1～20 のアルキル基、(メタ) アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基、炭素数 6～20 のアリール基または炭素数 7～20 のアラルキル基、 $R^2$  は炭素数 1～6 のアルキル基、 $n$  は 1～3 の整数を示し、 $R^1$  が複数ある場合、各  $R^1$  はたがいにより異なっても異なっていない、 $OR^2$  が複数ある場合、各  $OR^2$  はたがいにより異なっても異なっていない。) )

で表されるケイ素化合物を水性溶液とし、塩基性触媒存在下で加水分解、縮合させて、ポリオルガノシロキサン粒子を製造する方法において、前記ケイ素化合物を水性媒体に溶解するに際し、前記水性媒体に対し、0.7～6.5質量ppmの塩基性触媒を添加して、予備的に加水分解、縮合させたのち、これに、ポリオルガノシロキサン粒子の形成に必要な量の塩基性触媒を添加し、該粒子を形成させることを特徴とするポリオルガノシロキサン粒子の製造方法。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させる工程と、該シード粒子を成長させる工程を有する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 塩基性触媒がアンモニアである請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 一般式 (I) で表されるケイ素化合物がメチルトリメトキシシランまたはビニルトリメトキシシランである請求項1、2または3に記載の方法。

【請求項5】 製造されたポリオルガノシロキサン粒子の平均粒子径が10  $\mu m$ を超え、かつ粒度分布の変動係数 (CV値) が5%以下である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項に記載の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より150℃低い温度ないし有機基の分解温度未満の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することを特徴とするシリカ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオルガノシロキサン粒子の製造方法およびシリカ粒子の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス素子、タッチパネル等のスペーサや標準粒子などとして用いられる、粒径が例えば10 $\mu$ mより大きく、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を効率よく製造する方法、およびこの方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を焼成処理し、前記用途に用いられるシリカ粒子を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、粒径分布が単分散状のシリカ粒子（以下、単に単分散シリカ粒子ということがある）は、各種充填材やセラミックス原料などとして有用であることが知られているが、特に近年、液晶表示装置のスペーサとしての用途が注目され、使用され始めている。

液晶表示装置のスペーサには、従来ガラスファイバーチップあるいは合成樹脂の微粒子が用いられてきた。しかしながらガラスファイバーチップはファイバー径精度には優れているものの、その長さにはばらつきが大きく、余りに長いものは目視され画質を低下するおそれがあり、またその端部が鋭利であるため、基板上に成形された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいは電気素子などを傷つけてしまうおそれがある。また、合成樹脂の微粒子は粒径精度に劣り、かつ軟らかいため、液晶表示装置用スペーサとして要求される性能を満たし得ないことがある。したがって、より高度のギャップ精度を要求される場合には、粒径精度が良

く、かつ球形で、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子を傷つけるおそれのないものが要求される。

#### 【0003】

これらの要求を満たすものとして、シリコンアルコキシドを加水分解・重縮合することによって得られたシリカ粒子が提案されている。このシリカ粒子は、

- (1) 純度が高く、溶出成分による液晶への影響が少ない
- (2) 粒径精度が良く、下式

$$CV(\%) = \left[ \frac{\text{微粒子径の標準偏差}(\mu m)}{\text{平均粒子径}(\mu m)} \right] \times 100$$

で得られるCV値(変動係数)を10%以下とすることができる

- (3) ほとんど完全な真球にすることができるため、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子などを傷つけるおそれがない

などの利点を有している。

#### 【0004】

シリコンアルコキシドの加水分解・重縮合により得られたシリカ粒子は上記のような利点を有するため、これまで数多くの製造方法が提案されている。

例えば、球状ポリメチルシルセスキオキサン(POSS)の製造方法として、メチルトリアルコキシシランやその部分加水分解縮合物と、アンモニアやアミンを含む水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液とを、実質上混合することなく、2層状態を保持しながら反応させる方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

#### 【0005】

しかしながら、この方法においては、生成するポリメチルシルセスキオキサン粒子の粒径は、仕込み時の下層中のアンモニアやアミンの濃度によって制御されるが、核粒子の生成が不確定なため、発生粒子核数にバラツキが生じやすく、同一反応条件で反応を行っても、最終的に得られる粒子の径が目的とする粒径にならないという問題がある。例えば、平均粒径が5 $\mu$ mの粒子を得る目的で、同一条件で10回製造を行った場合、目的の粒径に対して40%程度(約 $\pm 2.0\mu$ m)のバラツキが生じる。

## 【0006】

このように、所望の粒径が得られないと、厳密にその粒径精度が要求される液晶表示装置用スぺーサなどには使用しにくいという問題が生じる。

そこで、本発明者らは、粒径  $4 \sim 10 \mu\text{m}$  程度で、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、所望の粒径のものが得られるように、効率よく製造する方法について研究を重ね、先に、非加水分解性基と加水分解性のアルコキシル基がケイ素原子に結合したケイ素化合物を、均一な水性溶液とし、加水分解・縮合させてシード粒子液を調製したのち、特定の関係式に従って求められた希釈倍率に基づき、上記ケイ素化合物の水性溶液で希釈操作を行い、該粒子を成長させる方法を見出し、特許出願した（特許文献2 参照）。

## 【0007】

ところで、最近、液晶表示装置の仕様変更により、これまでスぺーサとして好適と考えられていた粒径の範囲（ $4 \sim 10 \mu\text{m}$ ）を超える粒径を有するスぺーサを必要とする場合が多くなってきた。また、有機エレクトロルミネッセンス素子やタッチパネル用では、粒径が数十  $\mu\text{m}$  程度の大きさのスぺーサが必要とされている。

## 【0008】

有機ケイ素化合物を水性媒体中で、加水分解・縮合反応させることによってポリオルガノシロキサン粒子を製造する際に、 $10 \mu\text{m}$  より大きな粒径の粒子を得る場合は、従来、（1）塩基性触媒を用いる場合、濃度を低くするか、（2）シード形成工程を経て、原料などを添加する多段階の粒子成長工程を設ける方法がとられている。しかしながら、これらの方法においては、以下に示すような問題がある。

（1）塩基性触媒の濃度を低く設定する場合

加水分解・縮合粒子を形成させるために、最低限の必要な濃度の下限があり、その下限を下回ると粒子の析出や成長が行われなかったことや凝集が発生するなどの問題があった。そのため、該手法には、限界がある。

（2）成長工程を多段階行う場合

まず、前提として、単分散粒子を形成する際には、溶液中における粒子濃度に

限界がある。これは、粒子濃度が高いと凝集発生するためである。さらに、大粒径化を試みる場合には、粒子濃度が高いと、例えば、シード粒子の粒径から2倍成長させようとする、シード粒子形成に要した原料と比較して8倍の原料が必要となるように、添加する原料量に対する粒子成長量が小さくなるため、不利である。したがって、シード粒子形成後、粒子濃度が低い状態で粒子成長工程を行うことが一般的である。

#### 【0009】

ここで、

##### (a) 成長工程で触媒を添加しない場合

上記の理由から、シード形成後の溶液を希釈する操作を行うが、大粒径化のためにシード粒子数を減らす場合は、その分、触媒濃度も比例して低くなり、触媒量の観点から成長量に限界がある。一方、触媒量を多くしようとする場合、まず、シード液の希釈率を下げて、触媒量を多くすることは、結局、上記シード粒子数が増える観点から、不利である。さらに、別の視点から、高触媒濃度中でシード粒子を形成させようと試みるとシード粒子の粒子径が小さくなり、先の理由により、成長には多くの原料が必要になり、その結果、粒子濃度に限界があることから、結局希釈を余儀なくされ、触媒濃度は低くなる。

(b) 一方、触媒を添加する場合は、明確な理由はわからないが、触媒添加時毎に、新たな粒子核が発生してしまう。そのため、工程数を増やし、触媒添加を行うのに比例して、目的とする粒子以外のそれぞれ独立した粒径ピークを有する粒子がいくつも発生し、かなり大幅な歩留り低下を招く。さらに、成長工程のみで飛躍的な大粒径化を行うには、限界があった。

#### 【0010】

一方、ポリメチルシルセスキオキサン粉末を、その分子内に有する有機基（メチル基）が分解する温度（500～1300℃）にて焼成することにより、真球状シリカ粒子を製造する方法が開示されている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、この方法においては、ポリメチルシロキサン粒子を焼成してシリカ化する際、粒径の収縮が著しく、目的とするシリカ粒子の最終粒径を精度よく得るのが困難であるなどの問題があった。したがって、この方法で得られるシリカ

粒子は、特に高い粒径精度〔低CV値、低い粒径のブレ（目的粒子の粒径一得られた粒子の粒径）〕が要求される液晶表示装置のスペーサなどの用途には不適であった。また、焼成時に有機基の分解、脱離が急激に起こり、粒子の破壊強度が低下したり、粒子が割れる場合があるなどの問題があった。

そこで、本発明者らは、このような問題を解決するために、先に、ポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より100℃低い温度ないし有機基の分解温度未満の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理するシリカ粒子の製造方法を見出し、特許を出願した（例えば特許文献4参照）。

#### 【0011】

##### 【特許文献1】

特公平4-70335号公報

##### 【特許文献2】

特開2002-80598号公報

##### 【特許文献3】

特公平5-13089号公報

##### 【特許文献4】

特開2001-302227号公報

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような事情のもとで、本発明の第1の目的は、液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス素子、タッチパネル等のスペーサや標準粒子などとして用いられる、粒径が例えば10 $\mu$ mより大きく、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を効率よく製造する方法を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、ポリオルガノシロキサン粒子を焼成してシリカ粒子を製造する方法において、高い粒径精度〔低CV値、低い粒径のブレ（目的粒子の粒径一得られた粒子の粒径）〕のシリカ粒子を、破壊強度の低下や割れなどが生じることなく、簡便な操作で短時間に製造する工業的に有利な製造方法を提供することにある。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記第1の目的を達成するために鋭意研究を重ね、成長工程のみでの大粒径化には限界があることから、シード粒子形成工程で得られるシード粒子を大粒径化すれば、成長工程が少なくて済むことで歩留りが向上し、また従来の成長工程で、より大きな粒子を得ることができる可能性があることに着目し、さらに研究を進めた。その結果シード粒子形成工程において、水性媒体に有機ケイ素化合物を溶解してシード粒子形成用液を調製する際に、極少量の塩基性触媒を添加し、いったん粒子を析出させた後、従来どおりの量（濃度）の塩基性触媒を添加することで、塩基性触媒を極少量添加しない場合よりも大きなシード粒子が得られ、従来、実現できなかった大粒径シード粒子を製造することができ、したがって大粒径のシード粒子を形成させた後、従来の成長工程を行うことで、最終的に、収率よく所望の粒径の粒子を得ることができ、また、成長工程を行わなくとも所望の粒径の粒子が得られる場合があり、第1の目的を達成し得ることを見出した。

## 【0014】

また、ポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理して、その中に含まれる有機基を分解する際、該有機基の分解温度以上の温度に直ちに昇温すると、該有機基の分解、脱離が急激に起こり、粒径が著しく収縮したり、粒子の破壊強度が低下したり、粒子が割れる場合がある。本発明者らは、このような問題を解決するために、さらに研究を重ね、特定の温度で予備焼成したのち、該有機基の分解温度以上の温度で本焼成することにより、上記問題を解決することができ、第2の目的を達成し得ることを見出した。

## 【0015】

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I)



(式中、 $R^1$  は非加水分解性基であって、炭素数1～20のアルキル基、(メタ

) アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基、 $R^2$ は炭素数1~6のアルキル基、 $n$ は1~3の整数を示し、 $R^1$ が複数ある場合、各 $R^1$ はたがいに同一であっても異なっているもよく、 $OR^2$ が複数ある場合、各 $OR^2$ はたがいに同一であっても異なっているもよい。)

で表されるケイ素化合物を水性溶液とし、塩基性触媒存在下で加水分解、縮合させて、ポリオルガノシロキサン粒子を製造する方法において、前記ケイ素化合物を水性媒体に溶解するに際し、前記水性媒体に対し、0.7~6.5質量ppmの塩基性触媒を添加して、予備的に加水分解、縮合させたのち、これに、ポリオルガノシロキサン粒子の形成に必要な量の塩基性触媒を添加し、該粒子を形成させることを特徴とするポリオルガノシロキサン粒子の製造方法、

(2) ポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させる工程と、該シード粒子を成長させる工程を有する上記(1)項に記載の方法。

(3) 塩基性触媒がアンモニアである上記(1)または(2)項に記載の方法、

(4) 一般式(I)で表されるケイ素化合物がメチルトリメトキシシランまたはビニルトリメトキシシランである上記(1)、(2)または(3)項に記載の方法、

(5) 製造されたポリオルガノシロキサン粒子の平均粒子径が $10\mu m$ を超え、かつ粒度分布の変動係数(CV値)が5%以下である上記(1)ないし(4)項のいずれか1項に記載の方法、および

(6) 上記(1)ないし(5)項のいずれか1項に記載の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より $150^{\circ}C$ 低い温度ないし有機基の分解温度未満の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することを特徴とするシリカ粒子の製造方法、

を提供するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】

まず、本発明のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法について説明する。

本発明の方法においては、原料として、一般式 (I)



で表されるケイ素化合物が用いられる。

上記一般式 (I) において、 $R^1$  は炭素数 1～20 のアルキル基、(メタ) アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基、炭素数 6～20 のアリール基又は炭素数 7～20 のアラルキル基を示す。ここで、炭素数 1～20 のアルキル基としては、炭素数 1～10 のものが好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。(メタ) アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数 1～20 のアルキル基としては、上記置換基を有する炭素数 1～10 のアルキル基が好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。この置換基を有するアルキル基の例としては、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピル基、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数 2～20 のアルケニル基としては、炭素数 2～10 のアルケニル基が好ましく、また、このアルケニル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基などが挙げられる。炭素数 6～20 のアリール基としては、炭素数 6～10 のものが好ましく、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。炭素数 7～20 のアラルキル基としては、炭素数 7～10 のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

#### 【0017】

一方、 $R^2$  は炭素数 1～6 のアルキル基であって、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、

イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。*n*は1~3の整数であり、 $R^1$ が複数ある場合、各 $R^1$ はたがいにより、異なってもよいし、異なってもよく、また $OR^2$ が複数ある場合、各 $OR^2$ はたがいにより、異なってもよいし、異なってもよい。

#### 【0018】

前記一般式(I)で表されるケイ素化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシランなどが挙げられる。これらの中で、ポリオルガノシロキサン粒子として得られた後、加熱処理によってシリカ化する工程において、その粒径収縮が少ないことや有機分除去によるシリカ化の際の効率などから、有機成分の少ないものが好ましい。したがって、メチルトリメトキシシランおよびビニルトリメトキシシランが好ましく、特にメチルトリメトキシシランが好適である。

#### 【0019】

本発明においては、原料として、前記一般式(I)で表されるケイ素化合物を1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の方法は、前記ケイ素化合物を実質上均一な水性溶液とし、これにppmオーダーの微量の塩基性触媒を添加して、予備的に加水分解、縮合させたのち、ポリオルガノシロキサン粒子の形成に必要な量の塩基性触媒を添加し、該粒子を形成させる。

この方法においては、ポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させる工程(シード粒子形成工程)、および該シード粒子を成長させる工程(粒子成長工程)を施すことができ、そして前記シード粒子形成工程において、前記ケ

イ素化合物を水性媒体に溶解してシード粒子形成用液を調製するに際し、ppmオーダーの微量の塩基性触媒を添加して、前記ケイ素化合物の加水分解、縮合粒子を形成させたのち、これに所定量の塩基性触媒を添加し、シード粒子を形成させることができる。

### 【0020】

次に、各工程について説明する。

#### シード粒子形成工程

この工程においては、(1) シード粒子形成用液の調製および(2) シード粒子の形成の操作が行われる。

本発明の方法においては、シード粒子の形成および粒子径の成長を、それぞれ水性媒体を用いた実質的な均一系で実施するために、シード粒子形成用液の調製に用いられるケイ素化合物としては、前記一般式(I)で表される化合物の中から、比重に関係なく、適宜選択して使用することができる。シード粒子の形成および粒子径の成長を、それぞれ2層法で実施する場合には、ケイ素化合物として、水性媒体よりも比重の軽いものを用いることが必要であるので、原料の種類が制限されるのを免れないが、本発明においては、このような比重の制約がないので、原料の選択自由度が大きい。

### 【0021】

該ケイ素化合物としては、水性媒体に対して混和性を有するものであればよく、特に制限はないが、なかでも水性媒体に溶解しやすいもの、例えばメトキシ基を有するケイ素化合物が好適である。また、焼成によってシリカ粒子を得る場合には、前述のようにケイ素含有率の高いメチルトリメトキシシランが最も好ましい。

#### 〈シード粒子形成用液の調製〉

シード粒子形成用液の調製には、溶媒として水性媒体が用いられる。この水性媒体としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合物を用いることができる。ここで、水混和性有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール類、アセトンなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で水と混合してもよいし、2種以上を組み合わせ水と混

合してもよい。本発明においては、この水性媒体として、通常水が用いられる。水を用いる場合、水道水であってもよいし、イオン交換水であってもよいが、ppmオーダーの微量の塩基性触媒の添加が重要な役割を果たすことから、特に電気伝導度  $0.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  以下のイオン交換水が好ましい。

#### 【0022】

シード粒子形成用液の調製は、上記水性媒体中に、微量の所定量の塩基性触媒と所定ケイ素化合物を添加し、通常  $0 \sim 50^\circ\text{C}$  程度の温度で攪拌して実質上均一な水性液とすることにより、行われる。この際、ケイ素化合物の濃度は、20質量%以下が好ましく、特に  $5 \sim 15$  質量%の範囲が、生成するシード粒子の粒径および容積効率などの点から好適である。

上記塩基性触媒としては、アンモニアやアミン類を挙げることができる。

#### 【0023】

ここで、アミン類としては、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミンなどを好ましく挙げることができる。このアンモニアやアミン類は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせる用いてもよいが、毒性が少なく、除去が容易で、かつ安価なことから、アンモニアが好適である。

#### 【0024】

この塩基性触媒の添加量は、使用水性媒体に対し、 $0.7 \sim 6.5$  質量ppmの範囲で選定される。この添加量が上記範囲を逸脱すると本発明の効果が発揮されない。好ましい添加量は塩基性触媒の種類、水性媒体の種類、ケイ素化合物の種類や濃度、シード粒子形成用液の調製温度などによって左右されるが、通常  $1.0 \sim 5.0$  質量ppmの範囲で選定される。

また、シード粒子形成用液調製時の攪拌速度については、該シード粒子形成用液の調製容器の大きさおよび羽根の大きさなどにより攪拌効果が異なるため、一概に決めることはできない。

さらに、ケイ素化合物を溶解させるに要する時間は、溶解時の温度などに左右されるため、特に限定されないが、溶解時間が長すぎると本発明の効果が十分に発揮されない。

### 〈シード粒子の形成〉

上記で調製したシード粒子形成用液を攪拌しながら、シード粒子の形成および次工程のシード粒子の成長に必要な量の上記塩基性触媒を加え、ケイ素化合物を加水分解、縮合させてシード粒子を形成させる。

#### 【0025】

この際、塩基性触媒の添加量は、シード粒子形成後のシード粒子液のpHが、好ましくは8.2～11.0の範囲になるように選定するのが有利である。反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などにより左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。

シード粒子の形成時間は、通常1時間以内で十分である。シード粒子を2層法で形成する場合には、4～10時間程度を要するが、本発明のように実質的な均一系による方法を採用すると、はるかに短時間でシード粒子を形成させることができる。

このようにしてシード粒子形成後、シード粒子液の一部を採取し、保護コロイド形成剤と接触させて、シード粒子に保護コロイドを形成させたのち、例えばコールターカウンターにて、該シード粒子の粒子径を測定することにより、シード粒子の平均粒子径を求めることができる。

#### 【0026】

ここで、保護コロイド形成剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアールスルホン酸塩、ドデシルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩、ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸石鹸などのアニオン性界面活性剤、ポリメタクリル酸、アルギン酸、ポリマレイン酸、ポリビニルアルコールなどの高分子界面活性剤などを挙げることができる。これらの中で、特にポリビニルアルコールが好適である。これらの保護コロイド形成剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

このシード粒子形成工程においては、平均粒子径が4～15  $\mu\text{m}$ 程度のシード粒子を形成することができる。

なお、この工程において、平均粒子径が10  $\mu\text{m}$ よりも大きな所望の大粒径粒子が得られた場合には、次工程の粒子成長工程を施さなくてもよい。

## 粒子成長工程

この工程においては、粒子成長用液の調製および粒子径の成長の操作が行われる。

### 【0027】

該工程における粒子径の成長操作は、一段階で行ってもよいし、必要に応じ、さらに粒径制御操作を施してもよい。

#### 〈粒子成長用液の調製〉

この粒子成長用液の調製は、前記水性媒体中に所定のケイ素化合物を添加し、通常 0～50℃程度の温度で攪拌して実質上均一な水性溶液とすることにより、行われる。この際、ケイ素化合物の濃度は、20質量%以下が好ましく、特に 5～15質量%の範囲が、成長粒子の粒径および容積効率などの点から好適である。また、この粒子成長用液においては、ケイ素化合物の種類、その濃度及び水性媒体の種類などは、前記シード粒子形成用液のそれらと同一であってもよいし、異なってもよいが、作業性や得られる粒子の性状などの点から、同一であるものが好ましい。

### 【0028】

さらに、上記粒子成長用液には、成長粒子の凝集などを防止する目的で、必要に応じ、アニオン性界面活性剤を添加することができる。このアニオン性界面活性剤としては、HLB値（親水性と親油性のバランスを表す指標）が 15～42 の範囲にあるものが好ましく、さらに高級アルコール硫酸エステル塩（長鎖アルキル硫酸塩）が好ましく、特にドデシル硫酸ナトリウムが好適である。

### 【0029】

なお、粒子径の成長操作に次いで、粒径制御操作を行う場合には、粒子成長用液と粒径制御用液は同一のものをを用いてもよいし、別のものをを用いてもよい。

#### 〈粒子径の成長〉

上記の粒子成長用液を攪拌しながら、これに、前述のシード粒子液を加え、粒子径を成長させる。この際の反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などに左右されるが、一般的には 0～50℃の範囲で選ばれる。

### 【0030】

本発明においては、上記粒子径の成長は、一般に3時間以内で十分である。2層法を採用して粒子径を成長させる場合、通常6～10時間程度を要するが、本発明のように実質的な均一系で行うことにより、はるかに短時間で粒子径を成長させることができる。2層法の場合、上層のケイ素化合物が、空気中の水分などによって自己縮合を起こして変質し、例えば飴状になって攪拌翼に巻き付いたりして、粒子径の成長に使用されるケイ素化合物量が低下し、所望の粒子径を有する粒子が得られない場合がある。これに対し、本発明の方法では、実質的な均一系で粒子径を成長させるので、このような問題は生じない。

#### 【0031】

本発明においては、このようにして粒子を成長させたのち、必要に応じ、さらに粒径制御操作を施すことができる。この場合、上記粒子成長液を攪拌しながら、これに粒径制御用液（所定のケイ素化合物を含む水性溶液）を添加し、さらに粒径を成長させ、目的の粒子径を有するポリオルガノシロキサン粒子を得る。

本発明においては、粒子径の成長の終了は、例えば光学顕微鏡ビデオミクロメータで、連続的あるいは一定時間おきに粒子径を測定し、該粒子径の変化が実質上なくなった時点で、粒子径の成長が終了したと判断することができる。

このようにして、粒子成長工程終了後、粒子成長液に、塩基性触媒を添加して熟成を行う。この熟成は、原料のケイ素化合物の種類にもよるが、通常0～50℃の範囲の温度において、6～24時間程度行われる。

#### 【0032】

この熟成操作終了後、常法に従い生成した粒子を十分に洗浄したのち、必要に応じ、その中に含まれる比率の高い粒径の粒子を分級して取り出し、乾燥処理を行う。分級処理方法としては特に制限はないが、粒径により沈降速度が異なるのを利用して分級を行う湿式分級法が好ましい。なお、ポリオルガノシロキサン粒子を最終的にシリカ粒子化する場合、上記の湿式分級は水を用いることが可能となるシリカ粒子化後に行うことが、コストや環境の面から好ましい。乾燥処理は、通常100～200℃の範囲の温度で行われる。本発明においては、この乾燥処理において、粒子の凝集が実質上生じることはない。

このような本発明の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子は、平均粒子

径が、通常 $10\mu\text{m}$ より大きく、好ましくは $12.5\sim 25\mu\text{m}$ である。また、粒度分布の変動係数(CV値)が、通常5%以下、好ましくは2.5%以下であって、真球状の単分散粒子である。

### 【0033】

なお、変動係数(CV値)は下式により求められる。

$$\text{CV値}(\%) = (\text{粒径の標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100$$

次に、本発明のシリカ粒子の製造方法について説明する。

この方法は、ポリオルガノシロキサン粒子を焼成処理して、その中に含まれる有機基を分解し、シリカ粒子を製造する方法であって、上記ポリオルガノシロキサン粒子として、前述の製造方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を用いる。

この方法においては、前述の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より $150^{\circ}\text{C}$ 低い温度ないし有機基の分解温度未満の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理してシリカ粒子を製造する。

### 【0034】

該ポリオルガノシロキサン粒子に含まれる有機基の分解温度以上の温度に直ちに昇温して焼成すると、当該有機基の分解、脱離が急激に起こり、粒子の破壊強度が低下したり、場合によっては急激な収縮に耐えきれず、粒子が割れるなど、好ましくない事態を招来することがある。しかし、本発明のように、当該有機基の分解温度より $150^{\circ}\text{C}$ 低い温度ないし有機基の分解温度未満の温度で予備焼成処理を行ってから、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することにより、上記の好ましくない事態を回避することができる。焼成温度の選定は、ポリオルガノシロキサン粒子を構成する有機基の種類に依存しており、熱分解しやすい有機基を有する場合、比較的低い温度で処理するのが望ましく、反対に熱分解しにくい有機基を有する場合には高温で処理するのが好ましい。いずれにしても、必要となる破壊強度や弾性率に応じて最適な条件を選定すればよい。具体的には、ポリメチルシルセスキオキサン(PMSO)粒子の場合、 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度において3～50時間程度保持して予備焼成処理を行ったのち、50

0～1000℃の範囲の温度において3～50時間程度保持して焼成処理し、有機基を完全に分解する。

#### 【0035】

上記焼成処理における雰囲気としては、有機基を酸化分解してシリカ化するために、酸素濃度が一定以上、例えば10容量%以上であることが好ましい。また、焼成装置については特に制限はなく、電気炉やロータリーキルンなど公知の焼成装置を用いることができる。

#### 【0036】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

##### 実施例1

##### (1) シード粒子形成用液の調製

イオン交換水5,000gに、1モル/リットルアンモニア水0.8ミリリットル(NH<sub>3</sub>:2.7ppm)、メチルトリメトキシシラン(以下、MTMSと略記する。)500gを添加して25℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、薄く白濁していた。これをシード粒子形成用液とした。このシード粒子形成用液における微小粒子の粒径分布をコールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)にて測定した。この粒径分布チャートを図1に示す。

##### (2) 粒子成長用液の調製

イオン交換水33,000gに、MTMS 4,950gを添加して、30℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、これを粒子成長用液とした。

##### (3) シード粒子の形成

上記(1)で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を30rpmに下げて、これに1モル/リットルアンモニア水50ミリリットルを一気に添加した。添加20分後のシード粒子液0.2ミリリットルを0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに添加して、該シード粒子液におけるシード粒

子の粒径分布をコールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」）にて測定した。この粒径分布チャートを図2に示す。該シード粒子は、平均粒子径が $5.477\mu\text{m}$ であり、CV値が2.57%であった。

#### （4）粒子成長

上記（2）の粒子成長用液全量を20rpmで攪拌しながら、これに上記（3）で得られたシード粒子液5.528gを添加した。

#### （5）反応停止

上記（4）におけるシード粒子液の添加から、10分毎に光学顕微鏡ビデオミクロメーター（オリンパス社製ビデオミクロメーター「VM-50」）で粒子径を測定した。添加から30分後と35分後は、いずれも平均粒子径が約 $14.8\mu\text{m}$ であり、粒径成長が終了したと判断して、2.5質量%アンモニア水1,000gを定量ポンプにて滴下して熟成を行った。

### 【0037】

このようにして得られたポリメチルシルセスキオキサン（PMSO）粒子の粒径分布をコールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」）にて測定した。この粒径分布チャートを図3に示す。該PMSO粒子の平均粒子径は $14.73\mu\text{m}$ であり、CV値が1.63%であった。

#### （6）微小粒子の分級および乾燥

得られた粒子は遠心分離機により固液分離し、その後メタノール中で超音波を照射後、デカンテーションを行う操作を数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残った粒子は風乾したのち、残留メタノールを除去するために150℃にて乾燥させた。このようにして得られたPMSO粒子の収率は70%であった。

### 実施例 2

実施例1で得られたPMSO粒子を、空気流量1リットル／分の条件で、室温から300℃まで昇温し、その温度で24時間保持して予備焼成した後、550℃まで昇温し、その温度で9時間保持して本焼成した。本焼成後、室温まで冷却し、焼成粒子を取り出した。この焼成粒子について水中に分散させた後に一定時間放置すると、最も多く含まれている粒子群を含む層と、それよりも大きい粒子

のみおよびそれより小さい粒子のみをそれぞれ含む層の三層に分かれる状態になる。その状態で、まず小さい粒子の層を抽出、除去する操作を、その層が透明になるまで繰り返し行い、目的粒子より小さい粒子を除去した。残された層については、粒子のない透明な上澄み液との界面近傍は、体積による沈降速度の違いにより目的粒子のみ含まれているので、この部分を抽出する操作を繰り返し、目的粒子のみを分離した。分級後に得られた粒子について、コールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」）にて粒径測定を行ったところ、平均粒子径が $11.93\mu\text{m}$ であり、CV値が1.75%であった。

### 実施例 3

#### (1) シード粒子形成用液の調製

イオン交換水5,000gに、1モル／リットルアンモニア水0.8ミリリットル（ $\text{NH}_3$ :2.7ppm）、MTMS 500gを添加して25℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、薄く白濁していた。これをシード粒子形成用液とした。

#### (2) 粒子成長用液の調製

イオン交換水26,400gに、MTMS 3,960gを添加して、30℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、ここにドデシル硫酸ナトリウム13.2gを添加した。これを粒子成長用液とした。

#### (3) 粒径制御用液の調製

イオン交換水8,000gに、MTMS 1,200gを添加して、室温にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となった。これを粒径制御用液とした。

#### (4) シード粒子の形成

上記(1)で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を30rpmに下げて、これに1モル／リットルアンモニア水50ミリリットルを一気に添加した。添加20分後のシード粒子液0.2ミリリットルを0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに添加して、該シード粒子液におけるシード粒子の粒子径をコールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイ

ザーIII」)にて測定した。その結果、シード粒子は、平均粒子径が7.184  $\mu\text{m}$ であり、CV値は2.37%であった。

#### (5) 粒子成長

上記(2)の粒子成長用液全量を20rpmで攪拌しながら、これに上記(4)で得られたシード粒子液5.525gを添加した。シード粒子液の添加から30分後に、粒子成長液0.2ミリリットルを0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに添加して、コールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)で粒子径を測定した。その結果、平均粒子径が13.37  $\mu\text{m}$ 、CV値が1.14%であり、目的径よりも粒径が少し小さかった。

#### (6) 粒径制御と反応停止

上記(5)の粒子成長液に、上記(3)の粒径制御用液を定量ポンプで約40分間かけて滴下し、上記(5)と同様にしてコールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)で粒径成長を観察した。滴下開始から120分間後に目的とする平均粒子径14.83  $\mu\text{m}$ (CV値0.97%)が得られた。粒径成長を停止させるために、2.5質量%アンモニア水1000gを定量ポンプにて滴下して熟成を行った。

### 【0038】

このようにして得られた粒子の粒子径をコールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)にて測定したところ、平均粒子径が14.80  $\mu\text{m}$ であり、CV値が1.93%であった。

#### (7) 微小粒子の分級および乾燥

得られた粒子は遠心分離機により固液分離し、その後メタノール中で超音波を照射後、デカンテーションを行う操作を数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残った粒子は風乾したのち、残留メタノールを除去するために150℃にて乾燥させた。このようにして得られたPMSO粒子の収率は75%であった。

#### 実施例4

実施例3で得られたPMSO粒子に対して、実施例2と同様な焼成、分級操作

を施すことにより、平均粒子径が $11.99\mu\text{m}$ であり、CV値が1.85%の焼成粒子が得られた。

#### 実施例 5

##### (1) シード粒子形成用液の調製

イオン交換水5,000gに、1モル/リットルアンモニア水0.8ミリリットル ( $\text{NH}_3:2.7\text{ppm}$ )、MTMS 750gを添加して $25^\circ\text{C}$ にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、薄く白濁していた。これをシード粒子形成用液とした。

##### (2) 粒子成長用液の調製

イオン交換水33,000gに、MTMS 4,950gを添加して、 $30^\circ\text{C}$ にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、ここにドデシル硫酸ナトリウム16.5gを添加した。これを粒子成長用液とした。

##### (3) シード粒子の形成

上記(1)で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を50rpmに下げて、これに1モル/リットルアンモニア水50ミリリットルを一気に添加した。添加20分後のシード粒子液0.2ミリリットルを0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに添加して、該シード粒子液におけるシード粒子の粒子径をコールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)にて測定した。その結果、シード粒子は、平均粒子径が $11.11\mu\text{m}$ であり、CV値は2.19%であった。

##### (4) 粒子成長

上記(2)の粒子成長用液全量を20rpmで攪拌しながら、これに上記(3)で得られたシード粒子液5,778gを添加した。

##### (5) 反応停止

上記(4)におけるシード粒子液の添加から、10分毎に光学顕微鏡ビデオミクロメーター(オリンパス社製ビデオミクロメーター「VM-50」)で粒子径を測定した。添加から60分後と65分後は、いずれも平均粒子径が約 $23.6\mu\text{m}$ であり、粒径成長が終了したと判断して、2.5質量%アンモニア水1,0

00 g を定量ポンプにて滴下して熟成を行った。

### 【0039】

このようにして得られたポリメチルシルセスキオキサン (PMSO) 粒子の粒径分布をコールターカウンター (ベックマン・コールター社製「マルチサイザー III」) にて測定した。この粒径分布チャートを図 3 に示す。該 PMSO 粒子の平均粒子径は  $23.30 \mu\text{m}$  であり、CV 値が 1.81% であった。

#### (6) 微小粒子の分級および乾燥

得られた粒子は遠心分離機により固液分離し、その後メタノール中で超音波を照射後、デカンテーションを行う操作を数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残った粒子は風乾したのち、残留メタノールを除去するために  $150^{\circ}\text{C}$  にて乾燥させた。このようにして得られた PMSO 粒子の収率は 65% であった。

#### 比較例 1

##### (1) シード粒子形成用液の調製

イオン交換水 5,000 g に、1 モル/リットルアンモニア水 0.2 ミリリットル ( $\text{NH}_3$ : 0.68 ppm)、MTMS 500 g を添加して  $25^{\circ}\text{C}$  にて 100 rpm で攪拌した。約 3 時間後に MTMS は完全に溶解して均一溶液となり、透明になった。これをシード粒子形成用液とした。

##### (2) シード粒子の形成

上記 (1) で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を 30 rpm に下げて、これに 1 モル/リットルアンモニア水 50 ミリリットルを一気に添加した。添加 20 分後のシード粒子液 0.2 ミリリットルを 0.1 質量% ポリビニルアルコール水溶液 2 ミリリットルに添加して、該シード粒子液におけるシード粒子の粒子径をコールターカウンター (ベックマン・コールター社製「マルチサイザー III」) にて測定した。その結果、シード粒子は、平均粒子径が  $2.165 \mu\text{m}$  であり、CV 値は 3.95% であった。

#### 比較例 2

##### (1) シード粒子形成用液の調製

イオン交換水 5,000 g に、1 モル/リットルアンモニア水 2.0 ミリリッ

トル ( $\text{NH}_3$ : 6.8 ppm)、MTMS 500 g を添加して 25℃ にて 100 rpm で攪拌した。約 3 時間後に MTMS は完全に溶解して均一溶液となり、濃い白濁となった。これをシード粒子形成用液とした。

## (2) シード粒子の形成

上記 (1) で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を 30 rpm に下げて、これに 1 モル/リットルアンモニア水 50 ミリリットルを一気に添加した。添加 20 分後のシード粒子液 0.2 ミリリットルを 0.1 質量% ポリビニルアルコール水溶液 2 ミリリットルに添加して、該シード粒子液におけるシード粒子の粒子径をコールターカウンター (ベックマン・コールター社製「マルチサイザー III」) にて測定した。その結果、シード粒子は、平均粒子径が 2.176  $\mu\text{m}$  であり、CV 値は 4.21% であった。

## 比較例 3

### (1) シード粒子形成用液の調製

イオン交換水 5,000 g に、MTMS 500 g を添加して、25℃ にて 100 rpm で攪拌した。約 3 時間後、MTMS は完全に溶解して均一溶液となり、透明になった。これをシード粒子形成用液とした。

### (2) 粒子成長用液の調製

イオン交換水 33,000 g に、MTMS 4,950 g を添加して、30℃ にて 100 rpm で攪拌した。約 3 時間後、MTMS は完全に溶解して均一溶液となり、これを粒子成長用液とした。

### (3) シード粒子の形成

上記 (1) で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を 30 rpm に下げて、これに 1 モル/リットルアンモニア水 50 ミリリットルを一気に添加した。添加 30 分後のシード粒子液 0.2 ミリリットルを 0.1 質量% ポリビニルアルコール水溶液 2 ミリリットルに添加して、該シード粒子液におけるシード粒子の粒子径をコールターカウンター (ベックマン・コールター社製「マルチサイザー III」) にて測定した。その結果、シード粒子は、平均粒子径が 2.365  $\mu\text{m}$  であり、CV 値は 1.56% であった。

### (4) 粒子成長

上記(2)の粒子成長用液全量を20rpmで攪拌しながら、これに上記(3)で得られたシード粒子液3,200gを添加した。

#### (5) 反応停止

上記(4)におけるシード粒子液の添加から、10分毎に光学顕微鏡ビデオマイクロメーター(オリンパス社製ビデオマイクロメーター「VM-50」)で粒子径を測定した。添加から30分後と35分後は、いずれも平均粒子径が約 $7.2\mu\text{m}$ であり、粒径成長が終了したと判断して、2.5質量%アンモニア水500gを定量ポンプにて滴下して、熟成を行った。

#### 【0040】

このようにして得られたPMSO粒子の粒子径をコールターカウンターにて測定したところ、平均粒子径が $7.052\mu\text{m}$ であり、CV値が1.65%であった。

#### (6) 微小粒子の分級および乾燥

得られた粒子は遠心分離機により固液分離し、その後メタノール中で超音波を照射後、デカンテーションを行う操作を数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残った粒子は風乾したのち、残留メタノールを除去するために150℃にて乾燥させた。このようにして得られたPMSO粒子の収率は70%であった。

#### 比較例 4

##### (1) 添加用粒子含有液の調製

イオン交換水450gに、MTMS 45gを加え、室温にて100rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約2時間後、MTMSは完全に溶解して均一溶液となった。攪拌速度を40rpmに下げ、1モル/リットルアンモニア水0.72ミリリットルを一気に添加した。アンモニア水を添加してから15分後には、粒子が成長し、溶液が白濁した。30分後、光学顕微鏡ビデオマイクロメーター(オリンパス社製ビデオマイクロメーター「VM-50」)にて粒径を測定したところ、平均粒子径 $4.1\mu\text{m}$ であった。

##### (2) シード粒子形成用液の調製

イオン交換水 5000 g に、MTMS 500 g を加え、30℃にて 100 rpm で攪拌した。約 3 時間後、MTMS は完全に溶解して均一溶液となり、これをシード粒子形成用液とした。

### (3) 粒子成長用液の調製

イオン交換水 33000 g に、MTMS 4950 g を加え、20℃にて 100 rpm で攪拌した。約 3 時間後、MTMS は完全に溶解して均一な溶液となり、これを粒子成長用液とした。

### (4) シード粒子の形成

上記 (2) で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を 30 rpm に下げ、1 モル/リットルのアンモニア水 50 ミリリットルと上記 (1) で得られた添加用粒子含有液を 493 g 添加した。添加 30 分後のシード粒子液 0.2 ミリリットルを、0.1 質量% ポリビニルアルコール水溶液 2 ミリリットルに加え、直ちにコールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイザー III」）で粒子径を測定した。その結果、新たに発生したシード粒子は、平均粒子径  $4.456 \mu\text{m}$ （CV 値 1.16%）であった。

### (5) 粒子径の成長

上記 (3) で得られた粒子成長用液の全量 37950 g を 20 rpm で攪拌しながらこれに、上記 (4) で得られたシード粒子液の内 3410 g を添加し、粒子径の成長を行った。

### (6) 反応停止

上記 (5) におけるシード粒子形成液の添加後から 10 分毎に、光学顕微鏡ビデオマイクロメーター（オリンパス社製ビデオマイクロメーター「VM-50」）で粒子径を測定した。添加から 1 時間後と 1 時間 10 分後は、いずれも平均粒子径が約  $13.8 \mu\text{m}$  であり、また凝集物の発生が確認されたため、粒径成長が終了したと判断し、2.5 質量% アンモニア水 500 g を定量ポンプにて滴下して熟成を行った。

## 【0041】

このようにして得られた粒子の粒子径をコールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイザー III」）により測定したところ、平均粒子径が

13.88  $\mu\text{m}$ であり、CV値が1.56%であった。

#### (7) 微小粒子の分級および乾燥

得られた粒子は遠心分離機により固液分離し、その後メタノール中で超音波を照射した後、デカンテーションを行う操作を数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残った粒子は風乾したのち、残留メタノールを除去するために150℃にて乾燥させた。このようにして得られたPMSO粒子の収率は30%であった。

#### 比較例 5

比較例 4 で得られたPMSO粒子に対して、実施例 2 と同様な焼成、分級操作を施すことにより、平均粒子径が11.31  $\mu\text{m}$ であり、CV値が1.47%の焼成粒子が得られた。

#### 【0042】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、シード粒子形成用液の調製時にppmオーダーの微量の塩基性触媒を添加することにより、従来の方法に比べて粒径の大きなシード粒子を形成することができ、その結果、このシード粒子を成長させることにより、あるいは場合により成長操作を行わなくとも、平均粒径が例えば10  $\mu\text{m}$ より大きく、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を効率よく製造することができる。このポリオルガノシロキサン粒子は、例えば液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス素子、タッチパネル等のスペーサや標準粒子などとして用いられる。

また、本発明の方法によれば、上記方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、特定の条件で焼成処理することにより、前記用途に好適な粒径を有し、かつ粒径分布が高度に単分散なシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

実施例 1 におけるシード粒子形成用液中の微小粒子の粒径を、コールターカウンターにより測定して得られた粒径分布チャートである。

## 【図 2】

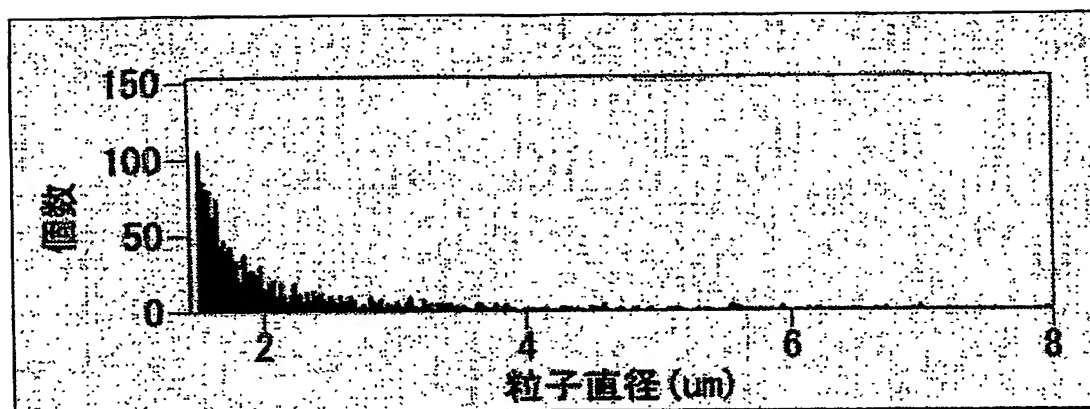
実施例 1 におけるシード粒子液中のシード粒子の粒径を、コールターカウンターにより測定して得られた粒径分布チャートである。

## 【図 3】

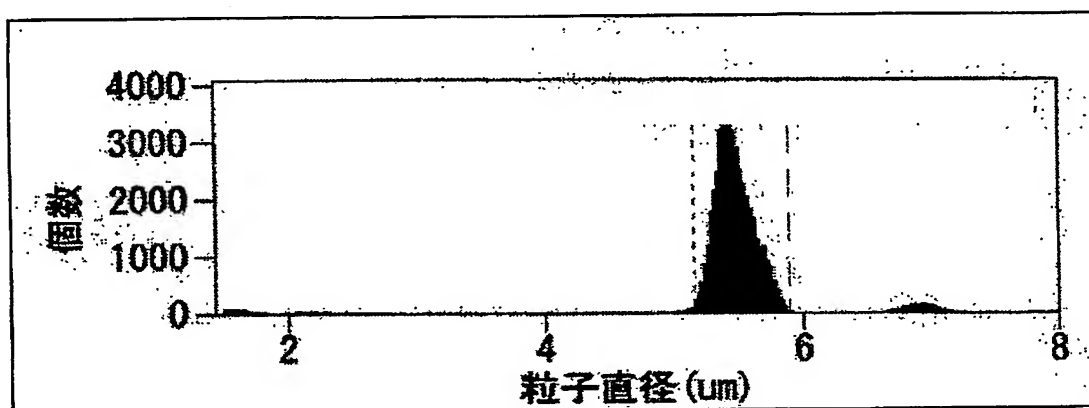
実施例 1 における粒子成長液中のポリメチルシルセスキオキサン粒子の粒径を、コールターカウンターにより測定して得られた粒径分布チャートである。

【書類名】 図面

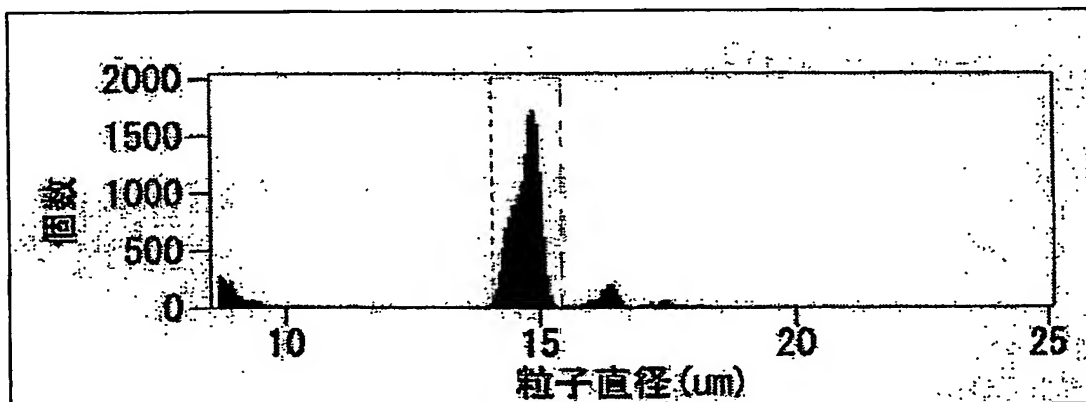
【図 1】



【図 2】



【図 3】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粒径が例えば  $10\ \mu\text{m}$  よりも大きく、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を効率よく製造する方法およびシリカ粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 非加水分解性基をもつアルコキシシランを均一な水性溶液とし、塩基性触媒存在下で加水分解、縮合させて、ポリオルガノシロキサン粒子を製造する方法において、前記アルコキシシランを水性媒体に溶解するに際し、水性媒体に対し、 $0.7\sim 6.5$  質量 ppm の塩基性触媒を添加して予備的に加水分解、縮合させたのち、所定量の塩基性触媒を添加し、ポリオルガノシロキサン粒子を形成させる方法、およびこの方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、特定の条件で予備焼成し、次いで本焼成してシリカ粒子を製造する方法である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 3 5 2 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 2 0 0 1 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区東日本橋 1 丁目 1 番 7 号

氏 名

宇部日東化成株式会社